

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 4 8 2 4 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 4 8 2 4 0]

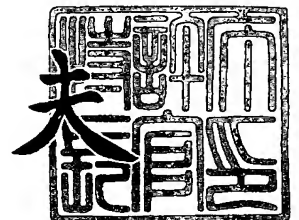
出 願 人 京セラ株式会社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 1 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 28662
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C03C 3/10

【発明者】

【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

【氏名】 川井 信也

【発明者】

【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

【氏名】 東 登志文

【特許出願人】

【識別番号】 000006633

【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

【氏名又は名称】 京セラ株式会社

【代表者】 西口 泰夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005337

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガラスセラミック組成物、ガラスセラミック焼結体とその製造方法、並びにそれを用いた配線基板とその実装構造

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、 SiO_2 30～55質量%、 Al_2O_3 15～40質量%、 MgO 3～25質量%、 ZnO 2～15質量%、 B_2O_3 2～15質量%、を含有するガラス粉末60～94質量%と、コーディエライト粉末0.5～20質量%と、アルミナ粉末5～35質量%と、少なくとも CaO を含有するフィラー粉末を0.5～15質量%含有することを特徴とするガラスセラミック組成物。

【請求項2】 全量中における CaO と B_2O_3 の含有量が、質量比($\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$)で0.01以上であることを特徴とする請求項1に記載のガラスセラミック組成物。

【請求項3】 さらに、ムライト、アノーサイト、スラウソナイト、セルジアン、石英ガラスの群から選ばれる少なくとも1種をフィラー粉末として20質量%以下含有することを特徴とする請求項1または請求項2のいずれかに記載のガラスセラミック組成物。

【請求項4】 前記ガラス粉末が、1050℃以下の熱処理を行うことにより、少なくともコーディエライトを結晶相として析出することを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のガラスセラミック組成物。

【請求項5】 前記ガラス粉末が、1050℃以下の熱処理を行うことにより、さらにガーナイト、スピネル、ムライトの群から選ばれる少なくとも1種を結晶相として析出することを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のガラスセラミック組成物。

【請求項6】 PbO および A_2O (A :アルカリ金属)の含有量がそれぞれ0.1質量%以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のガラスセラミック組成物。

【請求項7】 少なくとも SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 CaO を構成成分として含有し、かつ少なくともコーディエライトとアルミナと

を結晶相として含有し、 $40 \sim 400^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が $5 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$ 以下、誘電率が7以下、ヤング率が 150 GPa 以下であることを特徴とするガラスセラミック焼結体。

【請求項8】 1質量% HF 水溶液中に1分間浸漬した際の、重量減少が $3\text{ }\mu\text{g}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項7に記載のガラスセラミック焼結体。

【請求項9】 抗折強度が 200 MPa 以上であることを特徴とする請求項5あるいは請求項7または請求項8のいずれかに記載のガラスセラミック焼結体。

【請求項10】 結晶相として、さらに、ガーナイト、スピネル、ムライト、アノーサイト、スラウソナイト、セルジアンの中から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項7乃至請求項9のいずれかに記載のガラスセラミック焼結体。

【請求項11】 焼結体中の残留ガラス相中に CaO が存在していることを特徴とする請求項7乃至請求項10のいずれかに記載のガラスセラミック焼結体。

【請求項12】 PbO および A_2O (A :アルカリ金属)の含有量がそれぞれ0.1質量%以下であることを特徴とする請求項7乃至請求項11のいずれかに記載のガラスセラミック焼結体。

【請求項13】 少なくとも、 SiO_2 30～55質量%、 Al_2O_3 15～40質量%、 MgO 3～25質量%、 ZnO 2～15質量%、 B_2O_3 2～15質量%を含有するガラス粉末60～94質量%と、コーディエライト粉末0.5～20質量%と、アルミナ粉末5～35質量%と、少なくとも CaO を含有するフィラー粉末を0.5～15質量%とを混合、成形し、大気中あるいは窒素雰囲気中で 1050°C 以下の温度にて焼成して得られることを特徴とするガラスセラミック焼結体の製造方法。

【請求項14】 全量中における CaO と B_2O_3 の含有量が、質量比($\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$)で0.01以上であることを特徴とする請求項13に記載のガラスセラミック焼結体の製造方法。

【請求項15】 さらに、ムライト、アノーサイト、スラウソナイト、セルジアン、石英ガラスの中から選ばれる少なくとも1種をフィラー粉末として20質量

%以下含有することを特徴とする請求項13または請求項14のいずれかに記載のガラスセラミック焼結体の製造方法。

【請求項16】前記コーディエライト結晶相の一部が、コーディエライト粉末を核としてガラスから析出することを特徴とする請求項13乃至請求項15のいずれかに記載のガラスセラミック焼結体の製造方法。

【請求項17】前記ガラス粉末を単独で熱処理した際に析出するコーディエライトの量をX質量%、前記コーディエライト粉末の量をY質量%とし、さらに、前記ガラス粉末とコーディエライト粉末とを混合、成形し、大気中あるいはN₂雰囲気中で1050℃以下の温度にて焼成して得られる焼結体中に含まれるコーディエライトの量をZ質量%とした際に、 $Z > X + Y$ の関係が成り立つことを特徴とする請求項13乃至請求項16のいずれかに記載のガラスセラミック焼結体の製造方法。

【請求項18】絶縁基板の表面および／または内部に配設された低抵抗金属を含有する配線層を具備してなる配線基板において、前記絶縁基板が、請求項5乃至請求項12のいずれかに記載のガラスセラミック焼結体からなることを特徴とする配線基板。

【請求項19】前記絶縁基板表面にSiを主体とする半導体素子を載置してなることを特徴とする請求項18に記載の配線基板。

【請求項20】請求項18または請求項19のいずれかに記載の配線基板を、有機樹脂を含有する絶縁基板を具備するプリント配線基板の表面に実装してなることを特徴とする配線基板の実装構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子収納用パッケージ、多層配線基板等に適用される配線基板等に最適なガラスセラミック組成物およびガラスセラミック焼結体とその製造方法に関するものであり、また、これを絶縁基板として用いた配線基板とその実装構造に関するものである。

【0002】

【従来技術】

近年、高度情報化時代を迎え、情報通信技術が急速に発達し、それに伴い、半導体素子等の高速化、大型化が図られ、配線層においても、信号の伝送損失を低減する上で配線層の低抵抗化と絶縁基板の低誘電率化が求められている。そこで、1000℃以下での焼成によって緻密化でき、銅、銀または金等の低抵抗金属を主成分とする配線層との同時焼成が可能で、かつ誘電率の低いガラスセラミックスを絶縁層とする配線基板が提案されている。

【0003】

特に、シリコンを主体とする半導体素子に関して、近年、微細配線化、高速化が急速に進行している。素子内部のトランジスタ間を接続する配線の微細化に伴い、配線の低抵抗化及び絶縁膜の低誘電率化が進められている。

【0004】

半導体素子の絶縁膜として、従来は SiO_2 が用いられてきたが、この絶縁膜をさらに低誘電率化すると、その機械的特性が低下することが良く知られている。特に、非常に低い誘電率が得られる多孔質の絶縁膜において、機械的特性の低下が著しいものとなる。

【0005】

そこで、このような低誘電率の絶縁膜を使用した半導体素子を半導体素子収納用パッケージ上に実装（以下一次実装と称す）する際に、アンダーフィル剤を硬化させる（キュア工程）際に必要な熱処理や、素子のON/OFFに伴う素子の発熱/冷却に伴って、素子とパッケージ間の熱膨張係数のミスマッチにより熱応力が発生し、半導体素子が破壊してしまうといった問題が懸念されている。さらに、素子が大型化すると熱応力がそれに伴い大きくなるため、素子が破壊する危険性が増大する。

【0006】

そのため、一次実装に関わる熱応力を低減するために、パッケージの熱膨張係数をシリコンの熱膨張係数（ $2 \sim 4 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ： $40 \sim 400^\circ\text{C}$ ）に合わせることを求められている。

【0007】

例えば、特許文献1では、ムライト、石英ガラス、ほう珪酸ガラスからなるガラスセラミック焼結体を絶縁材料とすることで、低熱膨張係数の多層セラミック回路基板が得られることが記載されている。

【0008】

また、特許文献2では、 SiO_2 、 B_2O_3 、 K_2O 、 Al_2O_3 からなる硼珪酸ガラスとアルミナ、コージェライト、石英ガラスとを組み合わせることにより、低抵抗配線が可能な低熱膨張係数のセラミック基板が得られることが記載されている。

【0009】

〔特許文献1〕

特公平4-58198号公報

〔特許文献2〕

特開平5-254923号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したような従来のガラスセラミック焼結体は、低い熱膨張係数を実現していることによって一次実装の信頼性を確保できるが、逆に、熱膨張係数が $15 \sim 20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度と非常に大きいプリント配線基板で構成されるマザーボード上に実装（以下、二次実装と称す。）する際には、熱膨張係数のミスマッチが非常に大きくなるため、二次実装信頼性を確保することが困難となる問題があった。

【0011】

さらに、ほう珪酸ガラスを用いていることから、半田等を用いて実装する際に必須となる、 $\text{Ni}-\text{Au}$ めっきや $\text{Cu}-\text{Au}$ めっきを施す際の薬品処理、特に配線層上に形成されるガラス層を除去するためのHF処理に対する耐性が悪く、めっき後に磁器の変色や、しみ、配線層の接着強度の低下等が発生する恐れがあった。

【0012】

従って、本発明は、銀、銅、金等の低抵抗金属との同時焼成が可能であり、低

い熱膨張係数、低い誘電率、低いヤング率とを有しつつ、さらに優れた耐薬品性を示す焼結体を形成するガラスセラミック組成物、およびガラスセラミック焼結体とその製造方法、かかる焼結体を用い、一次実装信頼性ととともに、高い二次実装信頼性を確保できる配線基板とその実装構造を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題に対して検討した結果、少なくとも SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 B_2O_3 を所定の比率で含むガラス粉末に対して、フィラー粉末としてコーディエライト粉末と、アルミナ粉末と、少なくとも CaO を含有するフィラー粉末とを混合し、成形後、 1050°C 以下で焼成することによって得られた焼結体が、低熱膨張係数化、低誘電率化とともに、低ヤング率化を図ることができ、しかも優れた耐薬品性とを同時に達成できること、また低熱膨張係数、低誘電率とともに低ヤング率を有する焼結体を絶縁基板とする配線基板が、一次実装信頼性ととともに、二次実装信頼性を高めることができることを見出し、本発明に至った。

【0014】

すなわち、本発明のガラスセラミック組成物は、少なくとも、 SiO_2 30～55質量%、 Al_2O_3 15～40質量%、 MgO 3～25質量%、 ZnO 2～15質量%、 B_2O_3 2～15質量%、を含有するガラス粉末60～94質量%と、コーディエライト粉末0.5～20質量%と、アルミナ粉末5～35質量%と、少なくとも CaO を含有するフィラー粉末を0.5～15質量%含有することを特徴とするものである。

【0015】

なお、該組成物全量中における CaO と B_2O_3 の含有量が、質量比 ($\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$) で0.01以上とすることにより、該組成物を焼成してなるガラスセラミック焼結体の耐薬品性を向上させることができるため望ましい。

【0016】

なお、前記ガラス粉末は、 1050°C 以下の熱処理を行うことにより、少なくともコーディエライトを結晶相として析出することが前記ガラスセラミック焼結

体の熱膨張係数と誘電率とヤング率とを低下させ、かつ耐薬品性を向上させるうえで望ましく、さらにコーディエライトとともに、ガーナイト、スピネル、ムライトの群から選ばれる少なくとも1種を結晶相として析出することによって、耐薬品性の向上を図ると同時に、抗折強度を向上させることができるため望ましい。また、かかる組成物は、 PbO および A_2O （A：アルカリ金属）の含有量がそれぞれ0.1質量%以下に抑制されていることが耐環境負荷を低減させ、かつ耐薬品性、絶縁性を向上させる上で望ましい。

【0017】

また、本発明のガラスセラミック焼結体は、少なくとも SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 CaO を構成成分として含有し、かつ少なくともコーディエライトと、アルミナとを結晶相として含有し、 $40\sim 400^{\circ}C$ における熱膨張係数が $5\times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以下、誘電率が7以下、ヤング率が $150GPa$ 以下であることを特徴とする。

【0018】

また、かかる焼結体は、1質量% HF 水溶液中に1分間浸漬した際の、重量減少が $3\mu g/mm^2$ 以下であること、さらには、抗折強度が $200MPa$ 以上であることを特徴とする。

【0019】

また、結晶相として、さらに、ガーナイト、スピネル、ムライト、アノーサイト、スラウソナイト、セルジアン群から選ばれる少なくとも1種を含有が望ましく、さらに、残留ガラス中に CaO が存在していることが望ましく、さらに、 PbO および A_2O （A：アルカリ金属）の含有量がそれぞれ0.1重量%以下であることが耐環境負荷を低減させ、かつ耐薬品性、絶縁性を向上させる上で望ましいものである。

【0020】

また、本発明のガラスセラミック焼結体の製造方法は、少なくとも、 SiO_2 30～55質量%、 Al_2O_3 15～40質量%、 MgO 3～25質量%、 ZnO 2～15質量%、 B_2O_3 2～15質量%を含有するガラス粉末60～94質量%と、コーディエライト粉末0.5～20質量%と、アルミナ粉末

5～35質量%と、少なくともCaOを含有するフィラー粉末を0.5～15質量%とを混合、成形し、大気中あるいは窒素雰囲気中で1050℃以下の温度にて焼成することを特徴とするものである。

【0021】

ここで、全量中におけるCaOとB₂O₃の含有量が、質量比(CaO/B₂O₃)で0.01以上であることが望ましく、さらに、ムライト、アノーサイト、スラウソナイト、セルジアン、石英ガラスの群から選ばれる少なくとも1種をフィラー粉末として20質量%以下含有することが望ましい。

【0022】

さらには、前記ガラス粉末から熱処理により析出するコーディエライトの量をX質量%、前記コーディエライト粉末の量をY質量%とし、さらに、焼結体中に含まれるコーディエライトの量をZ質量%とした際に、Z>X+Yの関係が成り立つことが望ましい。

【0023】

また、本発明の配線基板は、絶縁基板の表面および／または内部に、低抵抗金属を含有する配線層を配設してなり、前記絶縁基板が、上記のガラスセラミック焼結体からなることを特徴とするものであり、かかる配線基板における絶縁基板表面にSiを主体とする半導体素子を載置してなることが望ましい。

【0024】

また、上記の配線基板を、有機樹脂を含有する絶縁基板を具備するプリント配線基板の表面に実装することによって、一次実装信頼性および二次実装信頼性に優れた実装構造を提供できる。

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明のガラスセラミック組成物は、構成成分として、少なくとも、SiO₂ 30～55質量%、特に35～50質量%、Al₂O₃ 15～40質量%、特に20～35質量%、MgO 3～25質量%、特に5～20質量%、ZnO 2～15質量%、特に4～12質量%、B₂O₃ 2～15質量%、特に4～12質量%を含有するガラス粉末粉末60～94質量%、特に63～90質量%

、最適には65～87質量%と、コーディエライト粉末0.5～20質量%と、特に1～18質量%、最適には1.5～15質量%と、アルミナ粉末5～35質量%、特に8～33質量%、最適には10～30質量%と、少なくともCaOを含有するフィラー粉末を0.5～15質量%、特に1～12質量%、最適には1.5～10質量%とを含有することを特徴とするものである。

【0026】

ここで、上記ガラス粉末は、該組成物を銅、あるいは銀、金といった低抵抗導体と同時焼成可能な温度である1050℃以下の低温で焼結させるために必要であり、ガラス粉末の軟化流動により該組成物を低温で焼結可能とせしめるものである。ガラス粉末の量が、前記範囲よりも少ない場合には、該組成物を1050℃以下で焼結させることが困難となり、逆に前記範囲よりも多い場合には、該組成物を焼成した場合に、その原型を保つことが困難となる。

【0027】

さらに、SiO₂はガラスのネットワークフォーマーであり、かつコーディエライト、ムライト等のSiO₂を構成成分として含有する結晶相、特にコーディエライトをガラスから析出せしめるための必須成分である。SiO₂が前記範囲よりも少ない場合には、前記結晶相の析出量が不十分となり、前記ガラスセラミック焼結体の特性を望ましい範囲内とすることが困難となり、逆に前記範囲よりも多い場合には、ガラスの軟化温度が上昇し1050℃以下の低温焼成が困難となる。

【0028】

また、Al₂O₃は、ガラスのヤング率や耐薬品性を向上させる成分であると同時に、コーディエライト、ガーナイト、スピネル、ムライト等のAl₂O₃を構成成分として含有する結晶相、特にコーディエライトをガラスから析出せしめるための必須成分である。Al₂O₃が前記範囲よりも少ない場合には、前記結晶相の析出量が不十分となり、前記ガラスセラミック焼結体の特性を望ましい範囲内とすることが困難となり、逆に前記範囲よりも多い場合には、ガラスの軟化温度が上昇し1050℃以下の低温焼成が困難となると同時に、前記ガラスセラミック焼結体のヤング率が上昇し、高い二次実装信頼性を確保することが困難と

なる。

【0029】

また、 MgO は、コーディエライト、スピネル等の MgO を構成成分として含有する結晶相、特にコーディエライトをガラスから析出せしめるための必須成分である。 MgO が前記範囲よりも少ない場合には、前記結晶相の析出量が不十分となり、前記ガラスセラミック焼結体の特性を望ましい範囲内とすることが困難となり、逆に前記範囲よりも多い場合には、前記ガラスセラミック焼結体のヤング率が上昇し、高い二次実装信頼性を確保することが困難となる。

【0030】

また、 ZnO は、ガラスの軟化温度を低下せしめると同時にガーナイト等の ZnO を構成成分として含有する結晶相をガラスから析出せしめるための必須成分である。 ZnO が前記範囲よりも少ない場合には、前記結晶相の析出量が不十分となり、前記ガラスセラミック焼結体の特性を望ましい範囲内とすることが困難となり、逆に前記範囲よりも多い場合には、ガラスの軟化温度が低下し前記ガラスセラミック焼結体の原型を保つことが困難となると同時に、前記ガラスセラミック焼結体の耐薬品性が著しく低下する。

【0031】

さらに、 B_2O_3 は、ガラスのネットワークフォーマーであると同時に、軟化温度、溶解温度を低下せしめる働きがあり、 B_2O_3 が前記範囲よりも少ないと、ガラスの溶解温度が上昇しすぎて、工業的に安価に製造することが困難となると同時にガラスの軟化温度が上昇し $1050^{\circ}C$ 以下の低温焼成が困難となる。逆に前記範囲よりも多い場合には、ガラスの軟化温度が低下し前記ガラスセラミック焼結体の原型を保つことが困難となると同時に、前記ガラスセラミック焼結体の耐薬品性が著しく低下する。

【0032】

なお、前記ガラス粉末中には、本発明を逸脱しない範囲で、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZrO_2 、 SnO_2 、希土類元素酸化物等の他の成分を10質量%以下、特に7質量%以下、さらには5質量%以下の範囲で含有してもよく、これにより、前記ガラスセラミック焼結体の焼結性や特性を微調整することが可能となる。

。

【0033】

但し、 PbO および A_2O （ A ：アルカリ金属）は、環境への負荷が大きく、また耐薬品性や絶縁性が低下することから、これらの成分量は、全量中、それぞれ0.1質量%以下に抑制されていることが望ましい。

【0034】

さらに、本発明においては、前記ガラス粉末が、 $1050^{\circ}C$ 以下の熱処理を行うことにより少なくともコーディエライトを結晶相として析出することが、前記ガラスセラミック焼結体の熱膨張係数、誘電率、ヤング率を低下せしめると同時に耐薬品性を向上させることが可能となるため望ましい。

【0035】

さらには、コーディエライト結晶相を粉末としてではなくガラス中から析出せしめることにより、焼結性を向上させる効果もあるため、前記ガラスセラミック焼結体のヤング率を低下させつつも、抗折強度を向上せしめることが可能となる。

。

【0036】

また、本発明においては、ガラス粉末からガーナイト、スピネル、ムライトの群から選ばれる少なくとも1種を結晶相として析出することが、特に前記ガラスセラミック焼結体の耐薬品性を向上させると同時に抗折強度を向上させるために望ましい。

【0037】

一方、フィラーとしてコーディエライト粉末を必須成分とするものであるが、フィラーとしてのコーディエライト粉末は、該組成物を焼成してなるガラスセラミック焼結体の熱膨張係数と誘電率、ヤング率を低下せしめると同時に耐薬品性を向上させる効果があり、さらには、前記組成を有するガラス粉末と混合、焼成することにより、該コーディエライト粉末を核として前記ガラス粉末からより多くのコーディエライト結晶相を析出させることにより、前記ガラスセラミック焼結体の熱膨張係数、誘電率、ヤング率をさらに低下せしめつつ、耐薬品性をさらに向上せしめることが可能となるため、微量の添加にて十分な効果を挙げるこ

ができる。該コーディエライト粉末の量が前記範囲よりも少ない場合には、前記ガラスセラミック焼結体の特性を望ましい範囲とすることが困難となり、逆に前記範囲よりも多い場合には、該組成物を 1050℃以下で焼結せしめることが困難となる。

【0038】

さらに、本発明によれば、フィラーとしてアルミナ粉末を必須成分とするものであるが、該アルミナ粉末は、該組成物を焼成してなるガラスセラミック焼結体の抗折強度と耐薬品性を同時に向上させる効果がある。該アルミナ粉末の量が前記範囲よりも少ない場合には、前記ガラスセラミック焼結体の抗折強度の低下、および耐薬品性、特に HF 水溶液に対する溶出量を望ましい値にまで低下させることが困難となり、逆に前記範囲よりも多い場合には、該組成物を 1050℃以下で焼結せしめることが困難となる。

【0039】

さらに、フィラーとして少なくとも CaO を含有するフィラー粉末を必須成分とするものである。CaO を含有するフィラー粉末は焼成中にその全量あるいは一部が分解することにより CaO 成分がガラス中に溶解する。ガラス中に溶解した CaO は、特に耐薬品性の悪い B₂O₃ の三配位ネットワーク中に優先的に侵入し、B₂O₃ のネットワークを耐薬品性に優れる四配位へとその構造を変化させる。従って、上記少なくとも CaO を含有するフィラー粉末により、焼結体中に残留したガラスの耐薬品性が著しく向上する結果、該ガラスセラミック焼結体の耐薬品性を向上することができる。

【0040】

なお、上記残留ガラスとは、結晶化ガラスである前記ガラス粉末の結晶化が終了した後に焼結体中に存在するガラス相を指し、前記ガラス粉末とは異なった組成、性質を有するものである。

【0041】

ここで、該少なくとも CaO を含有するフィラー粉末の量が前記範囲よりも少ない場合には、耐薬品性を向上させる効果が不十分となり、逆に前記範囲よりも多い場合には、前記ガラスセラミック焼結体を 1050℃以下の温度で焼結せし

めることが困難となる。

【0042】

なお、前記少なくとも CaO を含有するフィラー粉末としては、特に焼成中にその全量あるいは一部が分解し、 CaO 成分がガラス中に溶解することが望ましく、そのようなフィラー粉末としては、酸化物粉末、ハロゲン化物粉末、さらには水酸化物、炭酸塩、蓚酸塩等の無機塩粉末を用いることができるが、特に CaSiO_3 、 CaZrO_3 、 Ca_2SiO_4 、 CaAl_2O_4 、 CaAl_4O_7 、 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ の群から選ばれる少なくとも1種の酸化物粉末、なかでも CaSiO_3 および／または CaZrO_3 が望ましい。

【0043】

また、該組成物全量中における CaO と B_2O_3 の含有量が、質量比 ($\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$) で 0.01 以上、特に 0.03、最適には 0.05 以上であることが、該組成物を焼成してなるガラスセラミック焼結体の耐薬品性を向上させるために望ましい。 CaO は上述のように、該ガラスセラミック焼結体の耐薬品性を向上させる効果があり、 CaO と B_2O_3 の含有量の質量比が前述の範囲よりも少ないと、耐薬品性の向上効果が不十分となる。

【0044】

さらに、他のフィラーとして、ムライト、アノーサイト、スラウソナイト、セルジアン、石英ガラス粉末の群から選ばれる少なくとも1種を添加含有せしめることができる。これらのフィラーは、該組成物を焼成してなるガラスセラミック焼結体の熱膨張係数、誘電率を低くするために特に有効な成分であり、なかでもムライト、アノーサイト、スラウソナイト、セルジアンの群から選ばれる少なくとも1種は、抗折強度の向上にも効果的であり、石英ガラスは、熱膨張係数、誘電率、ヤング率を低下させる効果が特に著しいものである。これらの粉末が前記範囲よりも多い場合には、該組成物を 1050°C 以下で焼結せしめることが困難となる。

【0045】

なお、前記ガラスセラミック組成物中には、本発明を逸脱しない範囲で、 SiO_2 、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、

ZrO_2 、 ZnO 、 $MgSiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 、 Zn_2SiO_4 、 $ZrSiO_4$ 、 $CaMgSi_2O_6$ 、 $Zn_2Al_4Si_5O_{18}$ 、 $CaSiO_3$ 、 $SrSiO_3$ 、 $BaSiO_3$ の群から選ばれる少なくとも1種のフィラー粉末を、総量が15重量%、特に10質量%以下、最適には5質量%以下の範囲で含有してもよく、これにより、前記ガラスセラミック焼結体の焼結性や特性を制御することが可能となる。

【0046】

本発明のガラスセラミック焼結体は、少なくとも SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 CaO を構成成分として含有し、かつ少なくともコーディエライトと、アルミナとを結晶相として含有し、40～400℃における熱膨張係数が $5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以下、特に $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以下、最適には $4 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以下、誘電率が7以下、特に6.5以下、最適には6以下、ヤング率が150 GPa以下、特に145 GPa以下、最適には140 GPa以下であることを特徴とするものである。

【0047】

以下、本文における熱膨張係数の値は、すべて40～400℃における熱膨張係数を意味するものである。

【0048】

ここで、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 B_2O_3 の各成分は前記ガラス粉末中に含有される必須成分であり、これらの成分を含有することにより、所望の結晶相を析出させ、所望の特性を有するガラスセラミック焼結体を得ることができる。また、 CaO は該ガラスセラミック焼結体の耐薬品性を向上させる効果がある。

【0049】

また、上記コーディエライト結晶相は、前記ガラスセラミック焼結体の低熱膨張化、低誘電率化、低ヤング率を低下させ、さらに耐薬品性を向上させるための必須成分である。このコーディエライト結晶は、熱処理によりコーディエライトを析出する前記ガラス粉末とコーディエライト粉末とを混合、焼成することにより、コーディエライト粉末を核として前記ガラス粉末中からより多くのコーディ

エライトを析出させることにより、さらに低い熱膨張係数と誘電率とを達成しつつ、低ヤング率と高い抗折強度とを同時に実現させ、さらに耐薬品性を向上させることができる。なお、コージェライト結晶相は、全量中20質量%以上、特に25質量%以上、最適には30質量%以上の割合で含有することが望ましい。

【0050】

さらに、上記アルミナ結晶相は、前記ガラスセラミック焼結体の抗折強度および耐薬品性を向上させるための必須成分である。アルミナ結晶相は、全量中5～35質量%、特に8～33質量%、最適には10～30質量%の割合で含有することが望ましい。

【0051】

また、このガラスセラミック焼結体の熱膨張係数は、Si（シリコン）を主体とする半導体素子を、前記ガラスセラミック焼結体を絶縁基板として用いた配線基板上に一次実装する際に絶縁基板と半導体素子との熱膨張係数のミスマッチにより生じる熱応力を低減するために、シリコンの熱膨張係数の値に近いものでなくてはならず、前記範囲よりもその熱膨張係数が大きい場合には、一次実装の信頼性を確保することが困難となる。

【0052】

さらに、誘電率は、信号遅延時間を短縮するために低いことが望ましく、前記範囲よりも誘電率が大きいと、前記配線基板の遅延時間が長くなり性能が低下する。

【0053】

また、ヤング率が低いということは、該ガラスセラミック焼結体が応力により変形しやすいことを意味する。従って、焼結体の熱膨張係数を半導体素子に整合させるために低熱膨張化することによって、プリント配線基板への二次実装における熱膨張差が大きくなっても、二次実装部において発生する熱応力を焼結体の変形により緩和することができ、二次実装信頼性を向上させることができる。従って、ヤング率が前記範囲よりも大きいと、二次実装信頼性が著しく低下する。

【0054】

さらに、本発明では、1質量% HF 水溶液中に1分間浸漬した際の重量減少が

3. $0 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ 以下、特に $2.5 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ 以下、最適には $2.0 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ 以下出ある事が望ましい。

【0055】

ここで、1 質量% HF 水溶液中に1分間浸漬した際の重量減少は、Ni-Au めっきやCu-Au めっきを施す際の薬品処理において、最も焼結体表面へのダメージが大きい工程、即ち、配線層上に形成されるガラス層を除去するためのHF 処理に対する耐性を表わしており、該重量減少が上記範囲よりも大きいと、めっき後に磁器の変色や、しみ、メタライズ強度の低下等が発生する恐れがある。

【0056】

また、本発明においては、抗折強度が200MPa 以上であることが望ましい。抗折強度の値が上記範囲よりも小さい場合には、該ガラスセラミック焼結体を用いた配線基板を作製した場合に、配線基板の割れや、欠け等が生じる恐れがあり、前記配線基板の機械的な信頼性が著しく低下し、実用に耐えなくなる。抗折強度の値のさらに望ましい範囲は220MPa 以上である。

【0057】

さらに、本発明においては、結晶相として、前記コーディエライトおよびアルミナ以外に、さらに、ガーナイト、スピネル、ムライト、アノーサイト、スラウソナイト、セルジアン群から選ばれる少なくとも1種を含有せしめることによって、該ガラスセラミック焼結体の抗折強度を向上させることができる。特に、ムライト、アノーサイト、スラウソナイト、セルジアン群から選ばれる少なくとも1種は、抗折強度向上のみならず、熱膨張係数、誘電率を低下させるためにも望ましい。

【0058】

また、本発明においては、CaO が少なくとも残留ガラス中に存在していることが望ましい。これは、前述のように、CaO 成分が残留ガラス中に存在することにより、前記ガラスセラミック焼結体の耐薬品性を向上させることができるためである。

【0059】

さらに、本発明においては、PbO および A_2O (A: アルカリ金属) の含有

量がそれぞれ 0.1 重量%以下に抑制されていることが、対環境負荷、耐薬品性、絶縁性の観点から望ましい。

【0060】

また、本発明においては、前記ガラス粉末から熱処理により析出するコーディエライトの量を X 質量%、前記コーディエライト粉末の量を Y 質量%とし、さらに、前記ガラス粉末とコーディエライト粉末とを混合、成形し、大気中あるいは N₂ 雰囲気中で 1050℃以下の温度にて焼成して得られる焼結体中に含まれるコーディエライトの量を Z 質量%とした際に、 $Z > X + Y$ の関係が成り立つことが望ましい。

【0061】

即ち、前記コーディエライト粉末、前記フィラー粉末とが核剤として働くことにより、ガラス粉末単体から析出するコーディエライトよりもさらに多くのコーディエライトをガラスから析出せしめることが、コーディエライト粉末の量を抑制できるため焼結性の低下を招くことなく、該ガラスセラミック焼結体中のコーディエライト結晶相の含有量を増加させることができるため、前記ガラスセラミック焼結体の熱膨張係数、誘電率、ヤング率をさらに低下させることができる。

【0062】

このとき、前記焼結体中に含まれるコーディエライトの量 (= Z 質量%) が、20 質量%以上、特に 25 質量%以上、最適には 30 質量%以上であることが、低い熱膨張係数と低い誘電率とを両立させるために望ましい。前記 Z の値が前記範囲よりも少ない場合には、熱膨張係数および／あるいは誘電率が望ましい範囲よりも大きくなる。

【0063】

また、上記焼結体中には、本発明を逸脱しない範囲で、SiO₂、Ca₂MgSi₂O₇、Sr₂MgSi₂O₇、Ba₂MgSi₂O₇、ZrO₂、ZnO、MgSiO₃、Mg₂SiO₄、Zn₂SiO₄、ZrSiO₄、CaMgSi₂O₆、Zn₂Al₄Si₅O₁₈、CaSiO₃、SrSiO₃、BaSiO₃ の群から選ばれる他の結晶相を、総量が 15 質量%以下、特に 10 質量%以下、さらには 5 質量%以下の範囲で含有してもよく、これにより、前記ガラスセ

ラミック焼結体の焼結性や特性を制御することが可能となる。

【0064】

<製造方法>

上記のガラスセラミック焼結体を製造するには、まず、構成成分として、少なくとも、 SiO_2 30～55質量%、特に35～50質量%、 Al_2O_3 15～40質量%、特に20～35質量%、 MgO 3～25質量%、特に5～20質量%、 ZnO 2～15質量%、特に4～12質量%、 B_2O_3 2～15質量%、特に4～12質量%を含有するガラス粉末粉末60～94質量%、特に63～90質量%、最適には65～87質量%と、コーディエライト粉末0.5～20質量%と、特に1～18質量%、最適には1.5～15質量%と、アルミナ粉末5～35質量%、特に8～33質量%、最適には10～30質量%と、少なくとも CaO を含有するフィラー粉末を0.5～15質量%、特に1～12質量%、最適には1.5～10質量%とを混合する。

【0065】

そして、この混合物に、有機バインダ、溶媒、必要に応じて可塑剤を添加、混合し、プレス成形、押出成形、射出成形、鋳込み成形、テープ成形の群から選ばれる少なくとも1種の成形方法によって所定形状に成形する。

【0066】

そして、該成形体を、450～750℃で脱バインダ処理した後、酸化性雰囲気あるいは窒素雰囲気中、1050℃以下、特に700～1000℃、さらに800～950℃の温度で焼成することにより、本発明のガラスセラミック焼結体を作製することができる。

【0067】

ガラスセラミック焼結体を後述する配線基板の絶縁基板として用いる際に、導体材料として、銀、金を用いる場合は、導体は酸化しないため、大気雰囲気中で焼成することが望ましく、銅を用いる場合には、銅の酸化を抑制する為に窒素雰囲気中にて焼成することが望ましい。

【0068】

なお、前記ガラスセラミック焼結体は、還元雰囲気下でも焼成することは可能

であるが、コスト、安全性の面から、望ましくは酸化性雰囲気あるいは窒素雰囲気中での焼成が望ましい。

【0069】

なお、焼結体中に上述した特定の結晶相の析出を促進するためには、脱バインダ処理後の昇温速度を 5 0℃/時間以上、特に 1 0 0℃/時間以上とすることが望ましく、また、焼成温度での保持時間を 0. 0 2～1 0 時間、特に 0. 2～2 時間とすることが望ましい。

【0070】

<配線基板>

また、本発明の配線基板は、絶縁基板の表面および／または内部に低抵抗金属を含有する配線層が配設されたものであり、前記絶縁基板が、上記のガラスセラミック焼結体からなるものである。

【0071】

上記ガラスセラミック焼結体を絶縁基板とすることによって、銅、銀、金の群から選ばれる少なくとも 1 種の低抵抗金属を含有する配線層との同時焼成が可能となる。

【0072】

また、この配線基板の表面には、本発明においては、前記配線基板の表面および／または表面に設けた凹部に、S i を主体とする半導体素子を載置してなることが、一次実装信頼性を確保する上で望ましい。

【0073】

上述したガラスセラミック焼結体を絶縁基板として用いた本発明の配線基板について、その好適例であるシリコンを主体とする半導体素子等の電気素子をフリップチップ実装によって搭載した B G A（ボールグリッドアレイ）型の電気素子収納用パッケージと、該パッケージをプリント配線基板上に実装した場合の概略断面図である図 1 をもとに説明する。

【0074】

図 1 によれば、電気素子収納用パッケージ A は、複数の絶縁層 1 a～1 d からなる絶縁基板 1 の表面および／あるいは内部に配線層 2 が形成されている。また

、図1によれば、絶縁層1a～1d間に形成される銅、銀、金の群から選ばれる少なくとも1種の低抵抗金属を含有する配線層2、および配線層2同士を電氣的に接続する銅、銀、金の群から選ばれる少なくとも1種の低抵抗金属を含有するビアホール導体3が形成されている。

【0075】

さらに、パッケージAの下面には複数の接続用電極4Aが配列されており、絶縁基板1の上面中央部には、半導体素子等の電気素子5が半田ボール6や半田を介して絶縁基板1上にフリップチップ実装により接着固定されると同時に、パッケージAと電氣的に接続される。

【0076】

また、電気素子5とパッケージAとの間は、一次実装信頼性を高める為に熱硬化性樹脂を含有するアンダーフィル7が注入され、硬化されている。さらに、電気素子5と、絶縁基板1の下面に形成された複数の接続用電極4Aとは、半田ボール6、配線層2およびビアホール導体3を介して電氣的に接続されている。

【0077】

一方、プリント配線基板Bは、熱膨張係数が $15 \sim 20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の絶縁基板の上面に、接続用電極4Bが接続用電極4Aと対を成すように形成されている。そして、接続用電極4A、4B間は、共晶半田9、高温半田ボール8を介して電氣的に接続される。

【0078】

本発明によれば、絶縁基板1を、前述したような、少なくとも SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 CaO を構成成分として含有し、かつ少なくともコーディエライト結晶相を全量中20質量%以上と、アルミナ結晶相とを結晶相として含有し、 $40 \sim 400^\circ\text{C}$ における熱膨張係数が $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、誘電率が7以下、ヤング率が150GPa以下であることを特徴とするガラスセラミック焼結体によって形成することが大きな特徴であり、これによって、絶縁基板1の熱膨張係数、誘電率、ヤング率を低下させることができ、さらに耐薬品性と抗折強度とを向上させることができる。その結果、パッケージAの一次実装信頼性ととともに、二次実装信頼性をも高めることができる。

【0079】

また、絶縁基板1の誘電率を低下させるとともに、配線層2やビアホール導体3として、銅、銀または金のうちの少なくとも一種の低抵抗金属を主成分として含有するために、配線層を低抵抗化でき、信号の遅延を小さくできる。

【0080】

なお、上記図1の例では、電気素子としてシリコン系半導体素子を例示したが、本発明の配線基板によれば、熱膨張係数が $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下のその他の電気素子であってもよい。また、図1のパッケージにおいては、電気素子5は半田ボール6などを介して配線層2と接続される場合に好適であるが、電気素子5と配線層2とはワイヤボンディング等によって接続されたものであってもよい。また、電気素子5は、その上にさらに封止樹脂にて覆う形態であってもよい。また、絶縁基板1にキャビティを形成して電気素子5を収納し、蓋体によってキャビティを気密封止するものであってもよい。

【0081】

また、図1においては、パッケージAとプリント配線基板Bとは、高温半田ボール8を介して相互に接続されるBGA型のパッケージ構造について説明したが、本発明は、リードピンなどを用いずに、パッケージAとプリント配線基板Bとが、半田を介して接続される前記BGA、LGA、LCC型などのタイプの場合において発生する応力が大きく二次実装信頼性が求められることから、この種のパッケージに特に好適に用いられる。その他、樹脂を含有するボール、柱状の半田カラム、樹脂を含有するカラム、さらにはピンにて接続される形態であってももちろん有用性を有する。

【0082】

次に、本発明の配線基板を製造する方法について、上記パッケージAを例にすると、前述したようなガラス粉末と、フィラー粉末との混合粉末に対して、適当な有機バインダ、溶媒、必要に応じて可塑剤を添加、混合してスラリーを調製し、これを従来周知のドクターブレード法やカレンダーロール法、あるいは圧延法、プレス成形法により、シート状に成形する。そして、このシート状成形体に所望によりスルーホールを形成した後、スルーホール内に、銅、銀、金の群から選

ばれる少なくとも 1 種の低抵抗金属を含有する導体ペーストを充填する。そして、シート状成形体表面には、前記導体ペーストを用いてスクリーン印刷法、グラビア印刷法などの公知の印刷手法を用いて配線層の厚みが $5 \sim 30 \mu\text{m}$ となるように配線パターンを印刷塗布する。

【0083】

そして、複数のシート状成形体を位置合わせして積層圧着した後、大気中、または窒素雰囲気中にて脱バインダ処理した後、 1050°C 以下の大気中または窒素雰囲気中で焼成することにより、配線基板を作製することができる。

【0084】

なお、焼成雰囲気については、導体材料として、銀、金を用いる場合は、導体は酸化しないため、大気雰囲気中で焼成することが望ましく、銅を用いる場合には、銅の酸化を抑制する為に窒素雰囲気中にて焼成することが望ましい。

【0085】

そして、この配線基板の表面に、半導体素子等の電気素子 5 を搭載し、配線層 2 と信号の伝達が可能なように接続される。接続方法としては、前述したように、半田を用いたフリップチップ実装や、ワイヤボンディング、さらには配線層上に直接搭載させて接続させる形態が好適である。

【0086】

さらに、電気素子 5 とパッケージ A との間隙にアンダーフィル剤 7 を充填、硬化したり、電気素子 5 上にポッティング樹脂を被覆し、硬化させるか、絶縁基板 A と同種の絶縁材料や、その他の絶縁材料、あるいは放熱性が良好な金属等からなる蓋体をガラス、樹脂、ろう材等の接着剤により接合することにより、電気素子収納用パッケージを作製することができる。

【0087】

また、パッケージ A の下面に、低融点ハンダによって高融点半田からなるボール 8 を接続する。そして、このパッケージ A をプリント配線基板 B に実装する場合には、プリント配線基板 B の表面に、前記パッケージ A の半田ボール 8 を低融点半田を介してプリント配線基板 B の接続用電極 4 B 上に載置し、半田リフロー処理することによって、パッケージ A をプリント配線基板 B 上に二次実装するこ

とができる。

【0088】

【実施例】

(実施例1)

表1に示した組成からなる本発明の4種の平均粒径が $2\mu\text{m}$ のガラスA、B、C、Dの粉末を準備し、これらのガラス粉末に対して、平均粒径が $1\sim 2\mu\text{m}$ の表2、3に示すフィラー粉末を用いて、表2、3の組成に従い混合した。

【0089】

なお、各ガラスA～Dについては、ガラス単体での焼成温度で焼成した時のコーディエライト結晶相の析出量をリートベルト法によって測定し、その結果を表2に示した。

【0090】

そして、この混合物に有機バインダ、可塑剤、トルエンを添加し、スラリーを調製した後、このスラリーを用いてドクターブレード法により厚さ $300\mu\text{m}$ のグリーンシートを作製した。さらに、このグリーンシートを所望の厚さになるように複数枚積層し、 60°C の温度で 10MPa の圧力を加えて熱圧着した。

【0091】

得られた積層体を窒素雰囲気中、 750°C で脱バインダ処理した後、 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温して、大気中で表2、3の条件にて焼成してガラスセラミック焼結体を得た。

【0092】

得られた焼結体について、焼結体を $5\text{mm}\square$ 、長さ 18mm に加工し、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で焼温しながらレーザー測距計にて寸法変化を測定することにより、 $40\sim 400^\circ\text{C}$ における熱膨張係数を測定した。また、 $50\text{mm}\square$ 、厚さ 1.0mm に加工し、空洞共振器法にて 2GHz における誘電率を測定した。また、約 $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times 1\text{mm}$ となるように成形体を加工、焼成した後、加工を施さず焼き上げ面そのままの状態で表面積と重量を測定した後、 $1\text{質量}\%\text{HF}$ 水溶液中に1分間浸漬し、水洗、乾燥後の重量を測定し、重量減少を表面積で除した値をHF水溶液中への溶出量として算出した。

【0093】

さらに、焼結体を 3 mm×4 mm×40 mm に加工し、超音波パルス法にてヤング率を測定した。また、同様のサンプルを用いて、オートグラフを用い J I S R-1601 に基づく 3 点曲げ強度を測定した。また、焼結体中における結晶相を X 線回折測定から同定し、リードベルト法により焼結体中の各結晶相の析出量を算出し多い順に並べた。

【0094】

コーディエライト結晶相については、ガラス添加量とガラス単体からのコーディエライト析出割合とから計算したガラス添加量に応じたコーディエライト結晶の析出量 X、コーディエライト粉末の添加量 Y、さらには、作製された焼結体に対してリードベルト法により、焼結体中のコーディエライト結晶相の含有量 Z を算出した。

【0095】

以上の測定結果を表 4、5 に示す。

【0096】

一方、上記 4 種類のガラスに代わり、表 1 に示す 2 種類のガラス E、F を用いて同様に評価を行った。また、フィラー粉末として、ZrO₂、TiO₂ を用いて同様の評価を行った。結果を表 4、5 に示す。

【0097】

【表 1】

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	ZnO	B ₂ O ₃	CaO	BaO	ZrO ₂	キュリナイト結晶析出量
A	40	32	7	10	11	0	0	0	11
B	44	29	11	7	9	0	0	0	18
C	45	22	18	6	9	0	0	0	25
D	44	28	11	5	5	6	1	0	21
E	28	10	0	16	16	0	28	2	0
F	24	7	2	22	13	32	0	0	0

(質量%)

【 0 0 9 8 】

【表 2】

試料 No.	ガラス粉末		ユー・ディ・エ イ粉末	アがけ 粉末	CaOを含有する ファイラー粉末		ファイラー 粉末		焼成条件		全量中の (CaO/B ₂ O ₃) 比
	種類	(質量%)			種類	(質量%)	種類	(質量%)	温度 (°C)	時間 (hr)	
*1	A	96.8	0.1	3	CaZrO ₃	0.1	-	0	850	1	0.003
*2	A	82.4	0.1	15	CaZrO ₃	2.5	-	0	900	1	0.086
*3	A	93.5	1	3	CaZrO ₃	2.5	-	0	850	1	0.076
*4	A	83.9	1	15	CaZrO ₃	0.1	-	0	900	1	0.003
5	A	94	0.5	5	CaZrO ₃	0.5	-	0	850	1	0.015
6	A	77.5	2.5	17.5	CaZrO ₃	2.5	-	0	900	1	0.091
7	A	77.5	2.5	17.5	CaSiO ₃	2.5	-	0	900	1	0.091
8	A	77.5	10	10	CaSiO ₃	2.5	-	0	900	1	0.091
9	A	60	20	17.5	CaSiO ₃	2.5	-	0	1000	3	0.118
*10	A	59	21	17.5	CaSiO ₃	2.5	-	0	1000	5	0.120
11	A	70	2.5	25	CaSiO ₃	2.5	-	0	950	1	0.101
12	A	60	2.5	35	CaSiO ₃	2.5	-	0	1000	3	0.118
*13	A	59	2.5	36	CaSiO ₃	2.5	-	0	1000	5	0.120
14	A	75	2.5	17.5	CaSiO ₃	5	-	0	900	1	0.189
15	A	70	2.5	17.5	CaSiO ₃	10	-	0	950	1	0.405
16	A	60	5	20	CaSiO ₃	15	-	0	1000	3	0.709
*17	A	59	5	20	CaSiO ₃	16	-	0	1000	5	0.769
18	B	76	1	20	CaZrO ₃	3	-	0	900	1	0.112
19	B	84.5	2.5	10	CaZrO ₃	3	-	0	900	1	0.101
20	B	79	2.5	17.5	CaZrO ₃	1	-	0	900	1	0.036
21	B	77	2.5	17.5	CaZrO ₃	3	-	0	900	1	0.111
22	B	74.5	2.5	20	CaZrO ₃	3	-	0	900	1	0.114
23	B	77	5	15	CaZrO ₃	3	-	0	900	1	0.111
24	B	72	5	20	CaZrO ₃	3	-	0	900	1	0.118
25	B	77	2.5	17.5	CaSiO ₃	3	-	0	900	1	0.171
26	B	75	2.5	17.5	Ca ₂ SiO ₄	5	-	0	900	1	0.197
27	B	75	2.5	17.5	CaAl ₂ O ₄	5	-	0	900	1	0.215

注1) *印は本発明の範囲外であることを示す

注2) Co: コーディエライト, Mu: ムライト, An: アノサイト, Ga: ガーナイト, Su: スラウソナイト, Ce: セルジアン, Zr: ZrO₂, Ti: TiO₂, Ak: アケルマナイト. なお, ガーナイトとセルジアンは、本報告のために全てガーナイトと表記した。

【 0 0 9 9 】

【表 3】

試料 No.	ガラス粉末		コーディエ ライト粉末	アルミナ粉 末	CaOを含有する フィラー粉末		フィラー粉末		焼成条件		全量中の (CaO/B ₂ O ₃) 比
	種類	(質量%)			種類	(質量%)	種類	(質量%)	温度 (°C)	時間 (hr)	
28	B	74.5	2.5	15	CaZrO ₃	3	ムライト	5	900	1	0.114
29	B	74.5	2.5	5	CaZrO ₃	3	ムライト	15	900	1	0.114
30	B	74.5	2.5	15	CaZrO ₃	3	アノサイト	5	900	1	0.114
31	B	74.5	2.5	5	CaZrO ₃	3	アノサイト	15	900	1	0.114
32	B	74.5	2.5	15	CaZrO ₃	3	スラウソナイト	5	900	1	0.114
33	B	74.5	2.5	5	CaZrO ₃	3	スラウソナイト	15	900	1	0.114
34	B	74.5	2.5	15	CaZrO ₃	3	セルシアン	5	900	1	0.114
35	B	74.5	2.5	5	CaZrO ₃	3	セルシアン	15	900	1	0.114
36	B	74.5	2.5	15	CaZrO ₃	3	石英ガラス	5	900	1	0.114
37	B	74.5	2.5	5	CaZrO ₃	3	石英ガラス	15	900	1	0.114
*38	B	70	0	0	—	—	ZrO ₂	30	900	1	0
*39	B	69.5	2.5	0	CaZrO ₃	3	ZrO ₂	25	900	1	0.122
*40	B	67	0	5	CaZrO ₃	3	ZrO ₂	25	900	1	0.127
*41	B	70	0	0	—	—	TiO ₂	30	900	1	0
*42	B	69.5	2.5	0	CaZrO ₃	3	TiO ₂	25	900	1	0.122
*43	B	67	0	5	CaZrO ₃	3	TiO ₂	25	900	1	0.127
44	C	79.5	2.5	15	CaZrO ₃	3	—	0	900	1	0.107
45	C	77	5	15	CaZrO ₃	3	—	0	900	1	0.111
46	C	70	5	20	CaZrO ₃	5	—	0	900	1	0.203
47	D	79.5	2.5	15	CaZrO ₃	3	—	0	950	1	0.107
48	D	77	5	15	CaZrO ₃	3	—	0	950	1	0.111
49	D	72	5	20	CaZrO ₃	3	—	0	950	1	0.118
*50	E	79.5	2.5	15	CaZrO ₃	3	—	0	900	1	0.107
*51	E	70	5	20	CaZrO ₃	5	—	0	900	1	0.203
*52	F	79.5	2.5	15	CaZrO ₃	3	—	0	900	1	0.107
*53	F	70	5	20	CaZrO ₃	5	—	0	900	1	0.203
*54	AlN										—

注1) *印は本発明の範囲外であることを示す

注2) Co: コーディエライト、Mu: ムライト、Ga: ガーサイト、An: アノサイト、Su: スラウソナイト、Ce: セルシアン、Zr: ZrO₂、Ti: TiO₂、Ak: アケルマナイト なお、ガーサイトとゼノライトはピークが重なるため全てガーサイトと表記した

【0100】

【表 4】

試料 No.	熱膨張 係数 $\times 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{C}$)	誘電率	ヤング率 (GPa)	HF水溶液 への溶出量 ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)	抗折強度 (MPa)	析出結晶相	コーディライト結晶相の量				断続までの 温度サイクル数	
							X	Y	Z	(質量%)	一次 実装側	二次 実装側
*1	5.1	5.8	115	3.9	170	Co>Ga>Al>ZO	10.6	0.1	13		900	OK
*2	5.3	5.9	123	1.8	240	Al>Co>Ga>Mu>ZO	9.1	0.1	12		900	OK
*3	3.6	5.6	116	1.5	190	Co>Ga>Al>ZO	10.3	1	22		OK	OK
*4	3.8	5.6	121	3.3	230	Co>AL>Ga>ZO	9.2	1	27		OK	OK
5	4.0	5.6	116	2.7	200	Co>Ga>AL>ZO	10.3	0.5	25		OK	OK
6	3.7	5.7	130	0.8	290	Co>AL>Ga>ZO	8.5	2.5	32		OK	OK
7	3.5	5.4	122	1.6	240	Co>AL>Ga>ZO	8.5	2.5	30		OK	OK
8	3.3	5.3	112	1.4	220	Co>AL>Ga>ZO	8.5	10	38		OK	OK
9	3.1	5.2	115	1.7	200	Co>AL>Ga>ZO	6.6	20	49		OK	OK
*10	焼結せず、評価不可能											
11	3.8	5.9	136	1.2	250	Co>AL>Ga>ZO	7.7	2.5	30		OK	OK
12	4.2	6.0	145	1.5	270	Co>AL>Ga>ZO	6.6	2.5	29		OK	OK
*13	焼結せず、評価不可能											
14	3.5	5.5	125	1.2	250	Co>AL>Ga>ZO	8.3	2.5	28		OK	OK
15	3.7	5.6	129	0.8	250	Co>AL>Ga>ZO	7.7	2.5	30		OK	OK
16	3.9	5.7	126	1.1	240	Co>AL>ZO>Ga	6.6	5	33		OK	OK
*17	焼結せず、評価不可能											
18	3.6	5.7	128	0.2	250	Co>AL>Ga>ZO	13.7	1	42		OK	OK
19	3.4	5.4	112	0.3	240	Co>AL>Ga>ZO	15.2	2.5	50		OK	OK
20	3.2	5.4	123	0.8	260	Co>AL>Ga>ZO	14.2	2.5	48		OK	OK
21	3.4	5.6	125	<0.1	270	Co>AL>Ga>ZO	13.9	2.5	48		OK	OK
22	3.6	5.7	130	<0.1	280	Co>AL>Ga>ZO	13.4	2.5	47		OK	OK
23	3.4	5.5	118	0.2	240	Co>AL>Ga>ZO	13.9	5	52		OK	OK
24	3.7	5.6	123	<0.1	240	Co>AL>Ga>ZO	13.0	5	50		OK	OK
25	3.2	5.5	115	0.3	240	Co>AL>Ga>ZO	13.9	2.5	45		OK	OK
26	3.2	5.5	110	0.8	220	Co>AL>Ga>ZO	13.5	2.5	42		OK	OK
27	3.3	5.6	118	0.5	230	Co>AL>Ga>ZO	13.5	2.5	47		OK	OK

注1) *印は本発明の範囲外であることを示す

注2) Co: コーディエライト、Mu: ムライト、Ga: ガーナイト、An: アンサイト、Su: スラウソナイト、Ce: セルジアン、
ZO: ZrO₂、TO: TiO₂、Ak: アケルマナイト なお、ガーナイトとセルジアンはピークが重なるため全てガーナイトと表記した

【0101】

【表 5】

試料 No.	熱膨張 係数 $\times 10^{-6}$ (/°C)	誘電率	ヤング率 (GPa)	HF水溶液 への溶出量 ($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)	抗折強度 (MPa)	析出結晶相	コーディエライト結晶相の量			断線までの 温度サイクル数	
							X	Y	Z	一次 実装側	二次 実装側
28	3.4	5.6	125	0.3	280	Co>Al>Ga>Mu>ZO	13.4	2.5	5.4	OK	OK
29	3.2	5.5	122	0.8	260	Co>Mu>Ga>Al>ZO	13.4	2.5	5.0	OK	OK
30	3.5	5.6	123	<0.1	260	Co>Al>Ga>An>ZO	13.4	2.5	4.5	OK	OK
31	3.3	5.6	119	0.2	240	Co>An>Ga>Al>ZO	13.4	2.5	4.5	OK	OK
32	3.5	5.6	121	<0.1	240	Co>Al>Ga>Su>ZO	13.4	2.5	4.5	OK	OK
33	3.3	5.6	116	0.2	220	Co>Su>Ga>Al>ZO	13.4	2.5	4.5	OK	OK
34	3.6	5.7	128	<0.1	310	Co>Al>Ga>Ce>ZO	13.4	2.5	4.2	OK	OK
35	3.4	5.7	125	0.2	290	Co>Ce>Ga>Al>ZO	13.4	2.5	4.2	OK	OK
36	3.2	5.2	116	0.2	220	Co>Al>Ga>Mu>ZO	13.4	2.5	4.5	OK	OK
37	2.6	4.9	112	0.5	200	Co>Ga>Al>Mu>ZO	13.4	2.5	4.5	OK	OK
*38	6.2	8.8	144	3.3	290	ZO>Co>Ga>Mu	12.6	0	12.6	600	OK
*39	5.5	7.9	139	1.8	270	Co>ZO>Ga>Mu	12.5	2.5	4.2	800	OK
*40	6.5	9.2	151	1.2	280	ZO>Ga>Co>Al>Mu	12.1	0	12.1	500	OK
*41	6.4	12.6	128	3.5	160	TO>Co>Ga>Mu	12.6	0	12.6	500	OK
*42	5.7	10.6	122	1.9	190	Co>TO>Ga>ZO>Mu	12.5	2.5	3.8	700	OK
*43	6.7	12.9	131	1.4	200	TO>Ga>Co>Al>Mu	12.1	0	12.1	500	OK
44	3.6	5.8	122	0.3	260	Co>Al>Ga>ZO	19.9	2.5	5.8	OK	OK
45	3.4	5.7	120	0.2	260	Co>Al>Ga>ZO	19.3	5	6.4	OK	OK
46	3.6	5.8	125	<0.1	270	Co>Al>Ga>ZO	17.5	5	6.1	OK	OK
47	3.8	5.8	122	<0.1	260	Co>Al>Ga>ZO	16.7	2.5	4.6	OK	OK
48	3.6	5.8	121	<0.1	270	Co>Al>Ga>ZO	16.2	5	5.0	OK	OK
49	4.0	5.9	126	<0.1	270	Co>Al>Ga>ZO	15.1	5	4.8	OK	OK
*50	8.6	7.4	163	1.9	360	Ce>Al>Ga>Co>ZO	0	2.5	2.5	100	800
*51	8.5	7.4	159	1.0	350	Ce>Al>Ga>Co>ZO	0	5	5	100	900
*52	8.0	7.7	143	2.2	280	Ak>Ga>Al>Co>ZO	0	2.5	2.5	200	900
*53	7.6	7.6	139	1.5	270	Ak>Ga>Al>Co>ZO	0	5	5	300	OK
*54	4.7	8.7	310	<0.1	400	AIN	0	0	0	OK	700

注1) *印は本発明の範囲外であることを示す

注2) Co:コーディエライト, Mu:ムライト, Ga:ガーナサイト, An:アノサイト, Su:スラウソナイト, Ce:セルジアン, ZO:ZrO₂, TO:TiO₂, Ak:アケルマナイト
なお、ガーナサイトとスピネルはピークが重なるため全てガーナイトと表記した

【0102】

表1～5の結果から明らかなように、本発明に基づき、コーディエライト結晶相とアルミナ結晶相とを含む特定の結晶相が析出した試料No. 5～9, 11、12、14～16、18～37、44～49では、熱膨張係数が $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、誘電率が7以下、ヤング率が150 GPa以下となり、さらに、1% HF水溶液に1分間浸漬した際の重量減少が $3.0 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ 以下となり、抗折

強度も 200 MPa 以上と良好な値を示した。

【0103】

それに対して、ガラス粉末の量が本発明の範囲外である 60 質量% よりも少ない試料 No. 10、13、17、コーディエライト粉末が 20 質量% よりも多い試料 No. 10、アルミナ粉末が 35 質量% よりも多い試料 No. 13、少なくとも CaO を含有するフィラー粉末が 15 質量% よりも多い試料 No. 17 では、1050℃ 以下の焼成にて緻密な焼結体を得ることができなかった。

【0104】

また、コーディエライト粉末の量が本発明の範囲外である 0.5 質量% よりも少ない試料 No. 1、2 においては、焼結体中のコーディエライト結晶の量が 20 質量% よりも少なく、熱膨張係数の低下効果が不十分となり、熱膨張係数が 5×10^{-6} よりも大きくなった。

【0105】

また、アルミナ粉末の量が本発明の範囲外である 5 質量% よりも少ない試料 No. 1、3 においては、抗折強度が 200 MPa よりも低くなった。

【0106】

また、少なくとも CaO を含有するフィラー粉末が 0.5 質量% よりも少なく、全量中における (CaO/B₂O₃) 比が 0.01 よりも小さい試料 No. 1、4 においては、HF 水溶液中への溶出量が 3.0 μg/mm² よりも多くなった。

【0107】

また、フィラー粉末として、本発明の範囲外である ZrO₂、TiO₂ を用いた試料 No. 38~43 では、いずれも熱膨張係数が 5×10^{-6} /℃ よりも高く、かつ誘電率が 7 より高くなった。

【0108】

さらに、本発明の範囲外のガラス粉末 E、F を用いた試料 No. 50~53 では、いずれの試料もコーディエライト結晶相はガラスから析出せず、熱膨張係数が 5×10^{-6} /℃ よりも高くなり、誘電率も 7 よりも高くなった。

【0109】

(実施例 2)

実施例 1 の各組成物原料粉末に対して、アクリル系バインダと可塑剤とトルエンを添加、混合し、ドクターブレード法によって厚み $250\ \mu\text{m}$ のグリーンシートを作製した。次に、該グリーンシートの所定位置にビアホールを形成し、銅を主成分とする導体ペーストを充填した後、スクリーン印刷法により前記導体ペーストを用いてグリーンシート表面に配線層を形成した。

【0110】

そして、前記配線層を形成したグリーンシートを位置合わせしながら 4 枚積層、熱圧着した。この積層体を水蒸気含有窒素中、 750°C で脱バインダ処理し、さらに 200°C / 時間で昇温した後、窒素中、表 2、3 に示す条件にて焼成した結果、銅を主成分とする配線層を具備する多層配線基板を作製した。

【0111】

得られた配線基板について、配線層の導通を確認したところ、本発明の試料は、いずれも断線等がなく、低抵抗で良好な導通特性を示した。さらに、HF 水溶液処理を含む Ni-Au めっき処理を施した場合でも、磁器の変色や、しみ、配線層の接着強度の低下等がない良好な配線基板を得ることが出来た。

【0112】

(実施例 3)

さらに、実施例 2 において作製した上記グリーンシートの表面に、銅を主体とした導体ペーストをスクリーン印刷法にて、パッケージ A の表面には、 $0.12\ \text{mm}\ \phi$ のパッドをマトリックス状に配設したフリップチップパッドを形成し、裏面には $1\ \text{mm}\ \phi$ のパッドをマトリックス状に配設したボールパッドを形成した。焼成後の形状が $30\ \text{mm}\square$ 、厚み $1.5\ \text{mm}$ となるようにグリーンシートを積層、切断後、表 2、3 に示す条件にて焼成した。得られた配線基板に Ni-Au めっきを施した後、上記ボールパッド上に共晶半田ペーストを印刷し、 $1.2\ \text{mm}\ \phi$ の高温半田ボールを位置合わせして載置し、リフロー処理を行うことにより、高温半田ボールを搭載したパッケージ A を作製した。

【0113】

次に、シリコンを主体とする熱膨張係数が $3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の半導体素子をパ

パッケージAの表面に、0.1mm厚の半田を介して位置合わせして載置し、リフロー処理を行った後、アンダーフィルを半導体素子とパッケージAとの間隙に注入し、硬化させることにより半導体素子をフリップチップ実装した。

【0114】

さらに、パッケージAの裏面と同様の配線パターンを形成した熱膨張係数が $15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ のプリント基板Bを用意し、その上にパッケージAを位置合わせして載置し、再度リフロー処理を行うことによりパッケージAをプリント基板上に実装した二次実装サンプルをそれぞれ20個作製した。

【0115】

上記二次実装サンプルを、0～100℃の温度範囲で温度サイクル試験を行い、100サイクル終了毎に一次実装側、二次実装側の双方に関して抵抗値を測定し、抵抗値の変化や断線の有無を確認し、抵抗が初期値に対して10%以上変化した時のサイクル数を表4、5に示した。ここで、1000サイクルまで断線のなきものを合格（OK）とした。

【0116】

さらに、比較例として熱膨張係数が $4.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、ヤング率が310 GPaのAlNセラミックスを絶縁基板とし、タングステンによって配線層、ビア導体を形成し、1600℃で同時焼成してパッケージを作製し、同様の温度サイクル試験を行った。

【0117】

表1～5の結果から明らかなように、本発明に基づき、特定の結晶相が析出した熱膨張係数が $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、ヤング率が150 GPa以下の試料では、一次実装、および二次実装の双方において1000サイクルの温度サイクル試験において断線が見られず、高い実装信頼性を示すことが確認できる。

【0118】

一方、本発明の範囲外であり、熱膨張係数が $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ よりも大きい試料においては、温度サイクル試験において、半導体素子と絶縁基板間の熱膨張係数のミスマッチが大きく、いずれの試料も1000サイクルよりも短いサイクル数にて断線が生じ、一次実装信頼性が確保できなかった。

【0119】

さらに、熱膨張係数が $4.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と低いものの、ヤング率が 310 GPa と高い値を示す AlN を用いた試料 No. 54 においては、温度サイクル試験の結果、一次実装側は 1000 サイクルにて断線が見られないものの、ヤング率が高く熱応力の緩和効果が不十分なため、二次実装側で 1000 サイクルよりも短いサイクル数にて断線が生じ、実装信頼性が確保できなかった。

【0120】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明のガラスセラミック組成物および焼結体は、1050℃以下の焼成にて、銅、銀、金などの低抵抗金属を主成分とする導体材料を用いて配線層を形成することができ、低熱膨張係数と低誘電率、低ヤング率とを有し、さらに高い耐薬品性、高い抗折強度とを兼ね備えることにより、シリコンなどの半導体素子の一次実装、高熱膨張のプリント配線基板への二次実装の双方に対して高い実装信頼性を示す配線基板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の配線基板を用いた BGA 型の半導体素子収納用パッケージの一例を説明するための概略断面図である。

【符号の説明】

- A 素子収納用パッケージ
- 1 絶縁基板
- 2 配線層
- 3 ビアホール導体
- 4 接続用電極
- 5 素子
- 6 半田ボール
- 7 アンダーフィル
- 8 高温半田ボール
- 9 共晶半田

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 1050℃以下で焼成可能で、低抵抗金属を含有する配線層を同時焼成にて形成することができ、実装信頼性の高い配線基板を提供する。

【解決手段】 絶縁基板と配線層とを具備する配線基板において、該絶縁基板として少なくとも、 SiO_2 30～55質量%、 Al_2O_3 15～40質量%、 MgO 3～25質量%、 ZnO 2～15質量%、 B_2O_3 2～15質量%、を含有するガラス粉末60～94質量%と、コーディエライト粉末0.5～20質量%と、アルミナ粉末5～35質量%と、少なくとも CaO を含有するフィラー粉末を0.5～15質量%とを混合、成形し、大気中あるいは窒素雰囲気中で1050℃以下の温度にて焼成して、少なくとも SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 CaO を構成成分として含有し、かつ少なくともコーディエライトと、アルミナとを結晶相として含有し、40～400℃における熱膨張係数が $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下、誘電率が7以下、ヤング率が150GPa以下であることを特徴とするガラスセラミックを得る。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 4 8 2 4 0
受付番号	5 0 3 0 0 3 0 4 2 1 4
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 2 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 2月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 4 8 2 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 3 3]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

新規登録

京都府京都市山科区東野北井ノ上町 5 番地の 2 2
京セラ株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1 9 9 8 年 8 月 2 1 日

住所変更

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
京セラ株式会社